

10/551434

JC09 Rec'd PCT/PTO 29 SEP 2005

DOCKET NO.: 278057US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Oliver SEEGER, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP04/03948

INTERNATIONAL FILING DATE: April 14, 2004

FOR: USE OF COATED METALLIC LUSTER PIGMENTS FOR PIGMENTING HIGH MOLECULAR WEIGHT MATERIALS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	103 17 862.7	16 April 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP04/03948. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Surinder Sachar

Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BEST AVAILABLE COPY

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 2 JUN 2004
WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 17 862.7

Anmeldetag: 16. April 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verwendung von beschichteten metallischen
Glanzpigmenten zur Pigmentierung von hoch-
molekularen Materialien

IPC: C 08 K, C 08 J und C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 4. Dezember 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Letang

BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche

1. Verwendung von Glanzpigmenten auf der Basis von plättchenförmigen metallischen Substraten, die mit einer sichtbaren Licht nicht absorbierenden, niedrigbrechenden, dielektrischen Schicht umhüllt sind, zur Pigmentierung von hochmolekularen Materialien.
5
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Glanzpigmente mit einer dielektrischen Schicht vom Brechungsindex $n < 1,8$ umhüllt sind.
10
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Glanzpigmente mit einer 100 bis 800 nm dicken dielektrischen Schicht umhüllt sind.
15
4. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Glanzpigmente mit einer 250 bis 450 nm dicken dielektrischen Schicht umhüllt sind.
20
5. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Glanzpigmente auf Aluminiumplättchen als Substrat basieren.
25
6. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Glanzpigmente mit einer dielektrischen Schicht umhüllt sind, die im wesentlichen aus Siliciumdioxid und/oder Siliciumoxidhydrat besteht.
30
7. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Glanzpigmente zur Steigerung der Kompatibilität mit den zu pigmentierenden hochmolekularen Materialien mit einer zusätzlichen farblosen Außenschicht aus einem oberflächenmodifizierenden Mittel versehen sind.
35
8. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den zu pigmentierenden hochmolekularen Materialien um Kunststoffe, Lacke, Anstrich- und Druckfarben, Tinten, Gläser oder anorganisch/orga-nische Composite handelt:
30
9. Hochmolekulare Materialien, die mit den Glanzpigmenten gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 pigmentiert sind.
35

Verwendung von beschichteten metallischen Glanzpigmenten zur Pigmentierung von hochmolekularen Materialien

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Glanzpigmenten auf der Basis von plättchenförmigen metallischen Substraten, die mit einer sichtbaren Licht nicht absorbierenden, niedrigbrechenden, dielektrischen Schicht umhüllt sind, zur Pigmentierung von hochmolekularen Materialien.

10

Außerdem betrifft die Erfindung die hochmolekularen Materialien, die mit diesen Glanzpigmenten pigmentiert sind.

15

Glanz- oder Effektpigmente werden in vielen Bereichen der Technik eingesetzt, beispielsweise in Automobilslacken, in dekorativen Beschichtungen, in der Kunststoffeffärbung, in Anstrich- und Druckfarben sowie in der Kosmetik.

20

Ihre optische Wirkung beruht auf der gerichteten Reflexion von Licht an überwiegend flächig ausgebildeten, zueinander parallel ausgerichteten, metallischen oder stark lichtbrechenden Pigmentteilchen. Mit dem Betrachtungswinkel ändern sich die Helligkeit und zum Teil auch der Farbton.

25

Koloristisch lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden, der Metalleffekt und der Perlglanz.

Bei Metalleffektpigmenten, z.B. unbeschichteten oder beschichteten Aluminiumplättchen, dominiert die spiegelnde Reflexion an den glatten Oberflächen der Plättchen. Die mit diesen Pigmenten eingefärbten Lacke oder Kunststoffe zeigen daher einen winkel-abhängigen Hell-Dunkel-Effekt, auch als Helligkeitsflop bezeichnet. Für die Metalleffektpigmente typisch ist der Metallglanz und das hervorragende Deckvermögen.

30

Perlganzpigmente basieren dagegen auf transparenten, hochbrechenden Plättchen, z.B. titandioxidbeschichteten Glimmerschuppen. Nach Parallelorientierung der Plättchen im Anwendungsmedium wird durch Mehrfachreflexion der auch durch die Pigmentplättchen hindurchtretenden Lichtstrahlen ein seidenartiger, weicher Glanzeffekt, der gewissermaßen aus der Tiefe kommt und wie er auch für Perlen charakteristisch ist, erzeugt.

40

Allgemein besteht für die Einfärbung der unterschiedlichsten Anwendungsmedien besonderes Interesse an silberfarbenen Metalleffektpigmenten mit hoher Reflexion, ins-

besondere hoher Helligkeit in der Nähe des Glanzwinkels und damit ausgeprägtem Helligkeitsflop.

Insbesondere bei der Kunststoffeffinfärbung werden zusätzliche hohe Anforderungen an
5 die Anwendungseigenschaften der Pigmente gestellt. So müssen die Metalleffektpigmente eine hohe mechanische Stabilität aufweisen, um den bei der Einarbeitung in den Kunststoff auftretenden Scherkräften standzuhalten, ohne verformt oder gar zerbrochen zu werden, was verminderten metallischen Glanz und ein unruhiges Erscheinungsbild, im Fall der Spritzgußapplikation oder der Blasformung auch deutlichere
10 Fließlinien, zur Folge hätte.

Zudem müssen die Effektpigmente gut im Kunststoff ausrichtbar sein, da nur bei paralleler Orientierung möglichst aller Pigmentplättchen zur Oberfläche optimaler metallischer Glanz und ein homogenes Erscheinungsbild erhalten werden. Diese parallele Anordnung wird insbesondere beim Spritzgußverfahren gestört, da sich beim Spritzgießvorgang im Werkzeug verschiedene, ungleichmäßige Fließfronten bilden. Treffen
15 zwei Fließfronten zusammen, richten sich die Pigmentplättchen an dieser Stelle auf und sind dann nicht mehr parallel zur Oberfläche ausgerichtet, was wiederum zu einem unruhigen Erscheinungsbild mit Wolken, Fließlinien und Fließnähten führt. Zusätzlich
20 ist die mechanische Stabilität des Kunststoffs an den Fließnähten verringert, da das Polymer an den Fließliniengrenzen nur unvollständig verschmilzt.

In der WO-A-99/35194 werden Metalleffektpigmente beschrieben, die einen zentralen reflektierenden Aluminiumfilm mit einer Dicke von 40 bis 150 nm, vorzugsweise von
25 100 nm, aufweisen, der beidseitig mit einem Siliciumdioxid- oder Magnesiumfluoridfilm einer Dicke von 50 bis 200 nm, bevorzugt 100 nm, beschichtet ist. Diese Pigmente werden in sehr aufwendiger Weise durch abwechselndes Bedampfen einer Substratfolie im Hochvakuum mit den jeweiligen Filmmaterialien, Entfernen der Folie von dem aufgedampften mehrschichtigen Film und dessen Zerkleinerung auf Pigmentteilchengröße hergestellt. Durch dieses Herstellungsverfahren bedingt, ist der zentrale Metallfilm dieser Pigmente nur an der Plättchenober- und -unterseite beschichtet.
30

Die in der WO-A-99/35194 offenbarten Pigmente sollen hohe Reflexion und mechanische Stabilität zeigen. Die mechanische Stabilität der mehrschichtigen Pigmentteilchen ist zwar gegenüber auf dem unbeschichteten Aluminiumfilm basierenden Pigmentteilchen erhöht, die Reflexion nimmt aber, wie im übrigen auch für den Fachmann zu erwarten war, durch die Beschichtung des Metallfilms deutlich ab. Die tatsächliche Verringerung der Reflexion übertrifft dabei die in der WO-A-99/35194 berechnete Verringerung.
35

Gemäß den JP-A-1987/96565 und JP-A-1987/96566 können fließlinienfreie Kunststoffeinfärbungen mit hohem metallischen Glanz durch Einsatz von grobteiligen unbeschichteten Aluminiumplättchen, die große Plättchendurchmesser und insbesondere auch Plättchendicken aufweisen, erhalten werden. Diese Pigmentplättchen sind zwar

- 5 mechanisch stabil, führen aufgrund ihrer Grobteiligkeit aber zu oftmals unerwünschten Glitzereffekten ("sparkling"), zeigen einen nur geringen Helligkeitsflop und haben geringeres Deckvermögen als feinteilige Pigmente.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, silberfarbene Metalleffektpigmente bereitzu-

- 10 stellen, die hohe Helligkeit in der Nähe des Glanzwinkels und damit einen ausgeprägten Helligkeitsflop aufweisen und zudem auch vorteilhafte mechanische Eigenschaften insbesondere auch bei der Einfärbung von Kunststoffen zeigen.

Demgemäß wurde die Verwendung von Glanzpigmenten auf der Basis von plättchenförmigen metallischen Substraten, die mit einer sichtbaren Licht nicht absorbierenden, niedrigbrechenden, dielektrischen Schicht umhüllt sind, zur Pigmentierung von hochmolekularen Materialien gefunden.

Nicht zuletzt wurden auch hochmolekulare Materialien gefunden, die mit diesen Glanzpigmenten pigmentiert sind.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Glanzpigmente basieren auf metallischen Substratplättchen, die an allen Seitenflächen mit einer farblosen, dielektrischen Beschichtung versehen sind. Diese Beschichtung ist niedrigbrechend, d.h. sie weist in der

- 25 Regel einen Brechungsindex n von < 1,8 auf.

Die Dicke der dielektrischen Schicht beträgt üblicherweise 100 bis 800 nm, bevorzugt 250 bis 450 nm und besonders bevorzugt 300 bis 400 nm.

- 30 Als Substrat eignen sich für die erfindungsgemäß zu verwendenden Glanzpigmente alle für Metalleffektpigmente bekannten Metallplättchen, z.B. Aluminium und Aluminiumlegierungen, Eisen und Stahl.

Bevorzugt sind Aluminiumflakes, die in einfacher Weise durch Herausstanzen aus A-

- 35 luminiumfolie oder nach gängigen Verdüsungs- und Mahltechniken herstellen sind. Es können handelsübliche Produkte eingesetzt werden, deren Oberfläche jedoch weitgehend frei von Fetten oder ähnlichen Belegmitteln sein sollte.

Die Größe der metallischen Substratteilchen ist an sich nicht kritisch und kann auf den gewünschten optischen Effekt abgestimmt werden. In der Regel haben die Metallplätt-

- 40

chen mittlere Durchmesser (d_{50} -Wert) von etwa 5 bis 200 μm , insbesondere von 10 bis 50 μm , und Dicken von etwa 0,1 bis 5 μm , vor allem von 0,1 bis 0,3 μm . Ihre spezifische freie Oberfläche (BET) beträgt im allgemeinen 0,1 bis 8 m^2/g .

5 Für die niedrigbrechende Beschichtung der erfindungsgemäß zu verwendenden Glanzpigmente kommen alle farblosen Materialien in Betracht, die filmartig und dauerhaft auf die Substratplättchen aufgebracht werden können. Außerdem sollten diese Materialien den Anforderungen bei der Anwendung genügen, d.h., die erforderlichen Echtheiten, insbesondere auch Thermostabilitäten, aufweisen. Als Beispiele für derartige Materialien seien Siliciumdioxid, Siliciumoxidhydrat, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Magnesiumfluorid und Aluminiumphosphat genannt. Besonders bevorzugt sind dabei Siliciumdioxid, Siliciumoxidhydrat und deren Mischungen.

15 Derartige Glanzpigmente sind z.B. aus der EP-A-708 154 bekannt. Sie werden vorteilhaft naßchemisch durch hydrolytische Zersetzung von organischen Siliciumverbindungen, bei denen die organischen Reste über Sauerstoffatome an das Siliciumatom gebunden sind, vor allem von Alkoxy silanen, in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, in dem die Siliciumverbindungen löslich sind, und anschließende Trocknung hergestellt.

20 Ihre Herstellung kann auch nach dem in der EP-A-668 329 beschriebenen CVD-Verfahren (chemical vapor deposition) erfolgen, indem mindestens einen Alkanoyloxyrest enthaltende flüchtige Silane in Gegenwart von Wasserdampf und/oder Sauerstoff in Gegenwart der bewegten Metallplättchen zersetzt werden. Bevorzugt ist jedoch die 25 naßchemische Beschichtung.

30 Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäß zu verwendenden Glanzpigmente zur Steigerung ihrer Kompatibilität mit den zu pigmentierenden hochmolekularen Materialien mit einer zusätzlichen farblosen Außenschicht aus einem oberflächenmodifizierenden Mittel versehen werden. Geeignet sind hierfür z.B. Alkoxyalkylsilane, deren Alkylreste endständig funktionalisiert sind.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäß zu verwendenden Glanzpigmente bei der Anwendung eine deutlich höhere Reflexion als die unbeschichteten Aluminiumpigmente. So ist die Reflexion im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums z.B. in Polypropylen im allgemeinen um etwa 30 bis 40% erhöht. Das entspricht einer Erhöhung der Helligkeit L* von etwa 10 bis 15 Punkten, gemessen 5° außerhalb des Glanzwinkels.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Glanzpigmente sind nicht nur in Glanzwinkel-nähe besonders hell und damit auch besonders brillant, sie zeichnen sich zudem durch einen ausgeprägten Helligkeitsflop aus.

- 5 Außerdem können sie hervorragend in Kunststoffe eingearbeitet werden, wobei deutlich verringerte Fließlinienbildung zu beobachten ist.

Mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Glanzpigmenten können organische und anorganische hochmolekulare Materialien pigmentiert werden. Als Beispiele für diese 10 Materialien seien Kunststoffe, Lacke zur Beschichtung der unterschiedlichsten Materialien, auch Pulverlacke, Anstrich- und Druckfarben, Tinten, Gläser und anorganisch/or-ganische Composite genannt.

15 Besondere Bedeutung haben die erfindungsgemäß zu verwendenden Glanzpigmente für die Pigmentierung von Kunststoffen, wobei sowohl Thermoplaste als auch Du-roplaste eingesetzt werden können. Beispielhaft seien aufgeführt: Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyisobuten (PIB), Polyvinylchlorid (PVC), Polyvinylidendifluorid (PVDF), Polycarbonat (PC), Polycarbonat-Polyester-Blends, Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylennaphtenat (PEN), Polybutylenterephthalat (PBT), Polystyrol (PS), 20 Acrylat-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS), Styrol-Acrylnitril-Copolymere (SAN), Poly-methi(meth)acrylat (PM(M)A), Polybutyl(meth)acrylat (PB(M)A), Polyamide, wie PA 6, PA 6.6 und PA 12, Polyether, Polyphenylenether, Polyethersulfone, Polyetherketone, Polyphenylensulfide, Polyimide, Polyetherimide, Polyesterimide, Polyoxytmethylen, Polyurethane (PU, TPU). Explizit genannt seien auch polymerisierbare Gießharze auf 25 Styrol-, Acrylat- oder Polyesterbasis, nachhärtbare Polykondensationsharze auf Mel-amin- oder Epoxybasis und PVC- und PUR-Streichpasten, die z.B. für Textilbeschich-tungen verwendet werden.

30 Beispiele

- A) Herstellung von erfindungsgemäß verwendeten Glanzpigmenten

Beispiel 1A

35 In einer in einem 1 m³-Rührkessel vorgelegten Mischung von 480 kg Ethanol und 4,4 kg Tetraethoxysilan wurden 50 kg Aluminiumpigmentpaste (mittlerer Plättchen-durchmesser d₅₀-Wert 17 µm, Plättchendicke ca. 0,14 µm; Alpate® NS 7670, Fa. Toyal Europe; Feststoffanteil 65 Gew.-%) unter Rühren in 1,5 h dispergiert. Nach Zugabe von zunächst 142 kg Wasser und dann 14,3 kg einer 25 gew.-%igen wäßrigen Ammo-

niaklösung wurde die Suspension langsam auf 60°C erhitzt. Ab einer Temperatur von 55°C wurde über getrennte Dosiervorrichtungen gleichzeitig mit der Dosierung von (1) 3,6 kg/h Tetraethoxysilan, (2) 0,94 kg/h Ethanol und (3) 0,86 kg/h 2,5 gew.-%iger wässriger Ammoniaklösung begonnen.

5

Nach Zugabe von 306 kg Tetraethoxysilan (85 h Beschichtungszeit) wurden die Dosierungen gestoppt und weitere 5 h nachgerührt. Nach Abkühlen der Suspension auf Raumtemperatur wurde das beschichtete Aluminiumpigment abfiltriert, zunächst mit Ethanol und dann mit Wasser gewaschen, anschließend auf Bleche verteilt und bei 10 100°C im Trockenschränk getrocknet.

Es wurden 118 kg hellsilbernes SiO₂-beschichtetes Aluminiumpigment (SiO₂-Gehalt von 69 Gew.-%, Schichtdicke der SiO₂-Beschichtung 340 nm) erhalten.

15

Beispiel 2A

Es wurde analog Beispiel 1A vorgegangen, jedoch betrug die Beschichtungszeit nur 44 h, was einer Zudosierung von 158,5 kg Tetraethoxysilan entspricht.

20

Es wurden 79 kg hell-silbernes SiO₂-beschichtetes Aluminiumpigment (SiO₂-Gehalt von 59 Gew.-%, Schichtdicke der SiO₂-Beschichtung 230 nm) erhalten.

Beispiel 3A

25

Es wurde analog Beispiel 1A vorgegangen, jedoch betrug die Beschichtungszeit nur 20 h, was einer Zudosierung von 72 kg Tetraethoxysilan entspricht.

Es wurde 54 kg hell-silbernes SiO₂-beschichtetes Aluminiumpigment (SiO₂-Gehalt von 41 Gew.-%, Schichtdicke der SiO₂-Beschichtung 109 nm) erhalten.

30

Beispiel 4A

Es wurde analog Beispiel 1A vorgegangen, jedoch betrug die Beschichtungszeit nur 13 h, was einer Zudosierung von 46,8 kg Tetraethoxysilan entspricht.

35

Es wurden 47 kg hell-silbernes SiO₂-beschichtetes Aluminiumpigment (SiO₂-Gehalt von 32 Gew.-%, Schichtdicke der SiO₂-Beschichtung 75 nm) erhalten.

Beispiel 5A

Zu einer in einem 4-Hals-Glasrundkolben vorgelegten Suspension von 150 g Aluminiumpigmentpaste (mittlerer Plättchendurchmesser d_{50} -Wert 15 µm, Plättchendicke ca.

- 5 0,13 µm; Alpate F 795, Fa. Toyal Europe; Feststoffanteil 70 Gew.-%) in 1,6 l Ethanol wurden unter intensivem Rühren nacheinander 16,4 ml Tetraethoxysilan, 450 ml Wasser und 40 g 25 gew.-%ige wäßrige Ammoniaklösung zugegeben. Nach Erhitzen auf 10 60°C wurden (1) 40 ml/h Tetraethoxysilan, (2) 10 ml/h 2,5 gew.-%ige wäßrige Ammoniaklösung und (3) 15 ml/h Ethanol unter Rühren und Konstanthalten der Temperatur auf 60°C getrennt zudosiert.

Nach Zugabe von 951 ml Tetraethoxysilan (Beschichtungszeit 23,8 h) wurden die Dosierungen gestoppt und 1 h nachgeführt. Nach Abkühlen und auf Raumtemperatur wurde das beschichtete Aluminiumpigment abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und bei 15 100°C im Vakuum getrocknet.

Es wurden 364 g hellsilbernes SiO_2 -beschichtetes Aluminiumpigment (SiO_2 -Gehalt 71 Gew.-%, Schichtdicke der SiO_2 -Beschichtung 389 nm) erhalten.

20 **Beispiel 6A**

Es wurde analog Beispiel 5A vorgegangen, jedoch wurden insgesamt 723 ml Tetraethoxysilan eingesetzt.

- 25 Es wurden 303 g hellsilbernes SiO_2 -beschichtetes Aluminiumpigment (SiO_2 -Gehalt von 64 Gew.-%, Schichtdicke der SiO_2 -Beschichtung 282 nm) erhalten.

Beispiel 7A

- 30 Es wurde analog Beispiel 5A vorgegangen, jedoch wurden insgesamt 334 ml Tetraethoxysilan eingesetzt.

Es wurden 190 g hellsilbernes SiO_2 -beschichtetes Aluminiumpigment (SiO_2 -Gehalt von 46 Gew.-%, Schichtdicke der SiO_2 -Beschichtung 135 nm) erhalten.

35 **Beispiel 8A**

Es wurde analog Beispiel 5A vorgegangen, jedoch wurden insgesamt 195 ml Tetraethoxysilan eingesetzt.

Es wurden 154 g hellsilbernes SiO₂-beschichtetes Aluminiumpigment (SiO₂-Gehalt von 34 Gew.-%, Schichtdicke der SiO₂-Beschichtung 82 nm) erhalten.

Beispiel 9A

5

Es wurde analog Beispiel 5A vorgegangen, jedoch wurden insgesamt 119 ml Tetraethoxysilan eingesetzt.

10 Es wurden 133 g hellsilbernes SiO₂-beschichtetes Aluminiumpigment (SiO₂-Gehalt von 22 Gew.-%, Schichtdicke der SiO₂-Beschichtung 50 nm) erhalten.

Beispiel 10A

15 Zu einer in einem 3-Hals-Glasrundkolben vorgelegten Suspension von 350 g Aluminiumpigmentpaste (mittlerer Plättchendurchmesser d₅₀-Wert 75 µm, Plättchendicke ca. 0,5 µm; Stapa Metallux® 211, Fa. Eckart-Werke; Feststoffanteil 70 Gew.-%) in 1,3 l Ethanol wurden unter intensivem Rühren nacheinander 14,2 ml Tetraethoxysilan, 400 ml Wasser und 40 g 25 gew.-%ige wäßrige Ammoniaklösung zugegeben. Nach Erhitzen auf 60°C wurden (1) 25 ml/h Tetraethoxysilan, (2) 10 ml/h 2,5 gew.-%ige wäßrige Ammoniaklösung und (3) 10 ml/h Ethanol unter Rühren und Konstanthalten der Temperatur auf 60°C zudosiert.

20 Nach Zugabe von 602 ml Tetraethoxysilan (Beschichtungszeit 23,5 h) wurden die Dosierungen gestoppt und 1 h nachgerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das beschichtete Aluminiumpigment abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und bei 100°C im Vakuum getrocknet.

25 Es wurden 415 g hellsilbernes SiO₂-beschichtetes Aluminiumpigment (SiO₂-Gehalt 39,1 Gew.-%, Schichtdicke der SiO₂-Beschichtung 335 nm) erhalten.

30

Beispiel 11A

35

Es wurde analog wie Beispiel 10A vorgegangen, jedoch wurden insgesamt 664 ml Tetraethoxysilan eingesetzt.

Es wurden 432 g hellsilbernes SiO₂-beschichtetes Aluminiumpigment (SiO₂-Gehalt von 41,9 Gew.-%, Schichtdicke der SiO₂-Beschichtung 383 nm) erhalten.

- B) Anwendung der hergestellten Glanzpigmente zur Pigmentierung von Kunststoffen

Mit den in Beispiel 1A bis 11A hergestellten Glanzpigmenten wurden Kunststoffplättchen pigmentiert und anschließend farbmetrisch vermessen. Die Numerierung der Anwendungsbeispiele entspricht dabei der Numerierung der Herstellungsbeispiele, die Anwendungsbeispiele werden durch ein nachgestelltes B gekennzeichnet. D.h. also,

im Anwendungsbeispiel 1B wurde das Glanzpigment aus dem Herstellungsbeispiel 1A eingesetzt, usw.

10

Zum Vergleich wurden auch mit den jeweiligen unbeschichteten Aluminiumpigmenten Kunststoffplättchen pigmentiert.

Zur Ermittlung ihrer farbmetrischen Daten wurden die pigmentierten Kunststoffplättchen nach Meßmethode I und II vermessen. Die erhaltenen Daten wurden in die Farbwerte L*, a* und b* nach CIE umgerechnet (Normlichtart D65, Normbetrachter 10°).

Meßmethode I

- 20 Die pigmentierten Kunststoffplättchen wurden mit einem Goniospektralfotometer Multi-flash (Fa. Optronic, Berlin) winkelabhängig vermessen. Der Beleuchtungswinkel wurde konstant bei 45° gehalten, während der Differenzwinkel zwischen Meßwinkel und Glanzwinkel verändert wurde.
- 25 Als Standard für die Messung der Helligkeit wurde eine Weißkachel verwendet.

Zur Charakterisierung des Helligkeitsflops der Plättchen beim Wechsel von Aufsicht zu Schrägsicht wurde ein Metalleffektwert ME wie folgt definiert:

$$ME = \frac{(L^*_{25} - L^*_{75})}{L^*_{75}}$$

Dabei bedeuten:

- 35 L^*_{25} : Helligkeit des Plättchens bei einer Differenz zum Glanzwinkel von 25°
 L^*_{75} : Helligkeit des Plättchens bei einer Differenz zum Glanzwinkel von 75°

Je größer die ME-Werte sind, umso ausgeprägter ist der Helligkeitsflop.

- 40 Die mit Meßmethode I erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1, 3 und 5 zusammengefaßt.

Meßmethode II

Die pigmentierten Kunststoffplättchen wurden mit einem Goniospektralfotometer GKR 311 (Fa. Zeiss) winkelabhängig vermessen. Der Differenzwinkel zwischen Meßwinkel und Glanzwinkel wurde konstant bei 5° gehalten, während der Beleuchtungswinkel in 5°-Schritten geändert wurde.

Als Standard wurde das mit dem jeweiligen unbeschichteten Aluminiumpigment pigmentierte Kunststoffplättchen verwendet, dem die Helligkeit 100 zugeordnet wurde.

Die mit Meßmethode II erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2, 4 und 6 zusammengefaßt. Die Winkelangaben beziehen sich dabei jeweils auf die Probenhorizontale.

Beispiele 1B bis 4B

Die SiO₂-beschichteten Aluminiumpigmente aus den Beispielen 1A bis 4A wurden jeweils mit einem Dissolverrührer bei 1400 U/min 30 min in einer 20 gew.-%igen Lösung von Polymethylmethacrylat (PMMA; Lucryl®, BASF) in Aceton dispergiert. Die jeweils erhaltene Suspension wurde in ein Wirbelbett eingedüst und das Aceton verdampft.

Das erhaltene 5 gew.-%ig pigmentierte PMMA-Granulat wurde durch Mischen mit weiterem PMMA auf eine Pigmentkonzentration von 2 Gew.-% verdünnt und als Farbschicht in einer Dreischichtfolie (1,2 m breit, endlos) vergossen.

Die Dreischichtfolie hatte folgenden Aufbau:

50 µm klare Deckschicht (PMMA)

200 µm Farbschicht (PMMA + Pigment)

600 µm Unterschicht (Acrylnitril/Styrol/Acrylester-Copolymer, ASA; Luran® S, BASF)

Die bei der farbmetrischen Vermessung nach Meßmethode I und II jeweils erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 bzw. 2 zusammengefaßt. Zum Vergleich sind in Tabelle 1 die mit dem unbeschichteten Aluminiumpigment aus Beispiel 1A erhaltenen Ergebnisse mitaufgeführt (Beispiel V1). In Tabelle 2 bedeuten:

BW: Beleuchtungswinkel

MW: Messwinkel

Tabelle 1

Beispiel	L^*_{25}	L^*_{75}	ME
1B	81,4	30,7	1,65
2B	94,2	29,7	2,17
3B	93,4	28,9	2,23
4B	79,8	27,5	1,91
V1	74,1	40,2	0,84

Tabelle 2

5

BW [°]	MW [°]	L^* (Bsp. 1B)	L^* (Bsp. 2B)	L^* (Bsp. 3B)	L^* (Bsp. 4B)
75	100	112,1	113,0	119,7	132,9
70	105	111,5	112,7	119,2	132,4
65	110	111,2	112,4	118,9	132,1
60	115	110,8	112,1	118,8	131,7
55	120	110,6	112,4	118,7	131,4
50	125	110,2	112,2	118,6	130,9
45	130	110,0	112,3	118,6	130,5
40	135	109,4	112,1	118,4	129,6
35	140	108,9	112,1	118,3	128,6
30	145	108,0	111,8	117,5	126,9
25	150	106,5	110,9	116,0	123,9

Beispiele 5B bis 9B

Die SiO_2 -beschichteten Aluminiumpigmente aus den Beispielen 5A bis 9A wurden jeweils in glasklarem Polypropylen (Metocene® X 50081, Basell) in einer Konzentration von 1 Gew.-% vorextrudiert und zu 6 cm X 4,4 cm X 0,2 cm großen Spritzplättchen verarbeitet.

Die bei der farbmétrischen Vermessung nach Meßmethode I und II jeweils erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 bzw. 4 zusammengefaßt. Zum Vergleich sind in Tabelle 3 die mit dem unbeschichteten Aluminiumpigment aus Beispiel 5A erhaltenen Ergebnisse mitaufgeführt (Beispiel V2). In Tabelle 4 bedeuten:

BW: Beleuchtungswinkel

MW: Meßwinkel

Tabelle 3

Beispiel	L^*_{25}	L^*_{75}	ME
5B	89,5	29,4	2,04
6B	95,0	29,0	2,28
7B	104,3	30,6	2,41
8B	105,2	30,4	2,46
9B	105,6	32,1	2,29
V2	104,6	36,6	1,86

Tabelle 4

5

BW [°]	MW [°]	L^* (Bsp. 5B)	L^* (Bsp. 6B)	L^* (Bsp. 7B)	L^* (Bsp. 8B)	L^* (Bsp. 9B)
75	100	107,1	110,9	113,3	116,7	112,0
70	105	106,7	110,9	112,6	115,6	111,5
65	110	107,0	111,0	112,5	115,4	111,3
60	115	106,8	110,8	112,0	114,9	110,7
55	120	106,4	110,6	111,5	114,3	110,1
50	125	106,5	110,3	111,3	114,0	109,9
45	130	106,8	110,1	111,3	114,0	109,7
40	135	106,4	109,0	110,6	113,2	109,0
35	140	105,8	108,2	109,5	112,1	108,0
30	145	104,9	106,2	107,6	110,0	106,3
25	150	103,5	104,0	105,4	107,7	103,1

Beispiele 10B und 11B

Die SiO_2 -beschichteten Aluminiumpigmente aus den Beispielen 10A und 11A wurden jeweils in glasklarem Polypropylen (Metocene X 50081, Basell) in einer Konzentration von 2 Gew.-% vorextrudiert und zu 6 cm X 4,4 cm X 0,2 cm großen Spritzplättchen verarbeitet.

Die bei der farbmetrischen Vermessung nach Meßmethode I und II jeweils erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4 bzw. 5 zusammengefaßt. Zum Vergleich sind in Tabelle 5 die mit dem unbeschichteten Aluminiumpigment aus Beispiel 10A erhaltenen Ergebnisse mitaufgeführt (Beispiel V3). In Tabelle 6 bedeuten:

BW: Beleuchtungswinkel

MW: Messwinkel

Tabelle 5

Beispiel	L^*_{25}	L^*_{75}	ME
10B	79,2	35,1	1,26
11B	79,7	35,2	1,26
V3	76,3	38,1	1,00

Tabelle 6

5

BW [°]	MW [°]	L^* (Bsp. 10B)	L^* (Bsp. 11B)
75	100	113,3	115,5
70	105	113,2	115,5
65	110	113,0	115,4
60	115	113,1	115,2
55	120	113,0	115,2
50	125	112,0	114,1
45	130	110,7	112,9
40	135	110,1	112,1
35	140	106,1	108,0
30	145	102,9	105,0
25	150	100,4	103,7

Verwendung von beschichteten metallischen Glanzpigmenten zur Pigmentierung von hochmolekularen Materialien

Zusammenfassung

5

Verwendung von Glanzpigmenten auf der Basis von plättchenförmigen metallischen Substraten, die mit einer sichtbares Licht nicht absorbierenden, niedrigbrechenden, dielektrischen Schicht umhüllt sind, zur Pigmentierung von hochmolekularen Materialien.

10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.